

24—27 сентября 1991 г. в Москве состоялась IV Всесоюзная конференция по аналитической химии сельскохозяйственных объектов «Контроль качества сельскохозяйственной продукции и продуктов питания — белки, жиры, углеводы, тяжелые металлы, пестициды, нитраты». Ее организаторами были Научный совет АН СССР по аналитической химии, Комиссия по анализу сельскохозяйственных объектов этого совета, Центральный институт агрохимического обслуживания (ЦИНАО) и Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева, где и проходили заседания. В работе конференции приняли участие сотрудники проектно-изыскательских станций химизации, научно-исследовательских институтов и научно-производственных объединений, преподаватели высших учебных заведений 30 городов и областей СНГ.

На конференции рассматривались и обсуждались вопросы химического анализа сельскохозяйственной продукции и продуктов питания, организации контроля их качества и использования в этих целях различных современных приборов и методик, вопросы загрязнения объектов окружающей среды и др. Подчеркивалась необходимость объединить усилия коллективов различных ведомств (сельскохозяйственных, здравоохранительных, экологических и др.), направленные на решение указанных проблем, а также на разработку научно обоснованных предельно допустимых концентраций уже контролируемых и новых токсикантов.

Некоторые из представленных на конференции докладов будут опубликованы в журнале «Известия ТСХА» начиная с данного выпуска.

Известия ТСХА, выпуск 3, 1992 год

УДК 543.544.6:547:633./635

## **ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРОДУКТАХ, КОРМАХ И ПОЧВАХ**

**А. А. ИВАНОВ, Ю. А. ЗОЛотов**

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Ионная хроматография — метод, предложенный в 1975 г. Смоллом и сотрудниками [1], представляет собой вариант ионообменной хроматографии, в котором используются принципы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Разделение ионов достигается при

использовании колонки небольшого диаметра (2—6 мм) и длиной 250—1000 мм, заполненной сорбентом с небольшой емкостью ( $10^{-2}$ — $10^{-1}$  мэкв/г), введением пробы малого объема (10—100 мкл). Давление 2—5 МПа, создаваемое насосом на входе колонки, обеспечивает рав-

номерный поток элюента через нее с большой скоростью. Время разделения нескольких ионов методом ионной хроматографии (ИХ) составляет несколько минут.

Применяемые в ИХ сорбенты имеют стиролдвинилбензолную матрицу с группами сульфокислоты для катионного анализа и тетраметиламмонийными группами для анионного анализа [2, 3].

Регистрацию разделенных ионов производят с помощью систем автоматического детектирования, обеспечивающих непрерывную запись сигнала самописцем. В ИХ широко используется кондуктометрическое, спектрофотометрическое и электрохимическое детектирование. Кондуктометрический детектор [2] реагирует на все ионы, в то время как остальные — только на определенные ионы, т. е. является универсальным детектором. Он измеряет проводимость раствора, которая пропорциональна числу ионов в растворе и их подвижности. При этом каждый ион имеет только ему присущую подвижность. Детектор должен реагировать на анализируемые ионы иначе, чем на ионы элюента. Так, детектор не реагирует на вещества, находящиеся в молекулярном состоянии, например, воду, недиссоциированные молекулы слабых кислот. Используются в ИХ сорбенты имеют малую емкость, это позволяет проводить разделение ионов с помощью разбавленных элюентов (1—4 мМ). Если после разделяющей колонки элюат пропустить через дополнительную колонку (компенсационную), заполненную катионообменным сорбентом ( $\text{H}^+$ -форма) высокой емкости, то в результате реакций обмена катионов элюента и образца на  $\text{H}$ -ион сорбента элюент переводится в слабую кислоту или воду, а анализируемые ионы — в хорошо проводящие кислоты, регистрируемые кондуктомет-

рическим детектором. В качестве элюентов в ИХ наиболее часто применяют растворы карбоната и гидрокарбоната натрия (калия) или гидроксида натрия. В первом случае в компенсационной колонке образуется угольная кислота, во втором — вода.

Система, состоящая из двух колонок (разделяющей и компенсационной), представляет собой двухколоночный вариант ИХ.

Другой вариант ИХ, разработанный Гьерде, Фритцем [4, 5], является одноколоночным. Детектор электропроводности присоединяется непосредственно к разделяющей колонке. Для такой системы используются анионообменный сорбент с очень малой емкостью (0,007—0,0040 экв/г) и элюент, обладающий низкой электропроводностью. Элюенты представляют собой водные растворы натриевых, калиевых или аммонийных солей слабых органических кислот (бензойной, фталевой, никотиновой) концентрацией  $(1-5) \cdot 10^{-4}$  М.

Обычно рН элюента выбирают таким, чтобы соль была полностью диссоциирована и вместо протонированного аниона образовался нормальный анион. Лучшими элюирующими анионами считаются бензоат, фталат, сульфобензоат. Они отличаются меньшей подвижностью, чем неорганические анионы, и, следовательно, меньшей эквивалентной электропроводностью.

Перед проведением анализа выбранный элюент пропускают через разделяющую колонку, пока в ней не установится равновесие, при котором центры обмена сорбента будут содержать преимущественно анион элюента. При введении пробы анализируемые анионы будут удерживаться сорбентом и обмениваться на эквивалентное количество анионов элюента. Когда через детек-

тор проходит анализируемый анион, то концентрация элюирующего аниона снижается на величину, эквивалентную концентрации анализируемого аниона. Таким образом, изменение проводимости определяется относительной эквивалентной электропроводностью анионов образца и элюента. Анализируемый анион дает положительный пик, если его эквивалентная электропроводность выше, чем у элюирующего аниона, и, наоборот, отрицательный пик, если она ниже.

Оба варианта ИХ удовлетворительно разделяют ионизированные соединения. Для разделения слабоионизированных соединений (аминокислот, сахаров, спиртов, фенолов, слабых органических кислот) используется метод, описанный Уиттоном [6] и названный ионоэксклюзионной распределительной хроматографией (ИЭРХ). Разделение основано на полярных и вандерваальсовых взаимодействиях между сорбентом и анализируемым веществом. Благодаря эффекту донановского распределения ионизированные соединения не удерживаются сорбентом, в то время как неионизированные — удерживаются и проходят его значительно медленнее. Степень замедления неионных веществ различна в силу различий в полярных взаимодействиях между растворенным веществом и функциональными группами сорбента, а также разницы в вандерваальсовых силах между неионным веществом и гидрофобной частью сорбента.

В качестве сорбента в ИЭРХ чаще всего используются частицы ( $\leq 15$  мкм) «гелеобразного» сульфированного стиролдивинилбензолного сополимера высокой емкости — Сефадекс, Сферон.

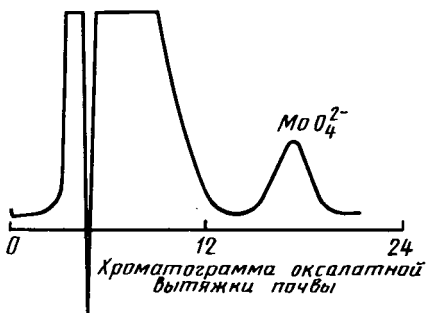
Элюирование проводят водой. Чтобы улучшить качество разделения, в воду добавляют хлористо-

водородную кислоту, соли, которые увеличивают полярность растворителя. Соляная кислота подавляет диссоциацию и полностью переводит органические кислоты или анионы в молекулярное состояние. Добавление соли (например, сульфата аммония) способствует удерживанию молекулярных органических соединений сорбентом [7].

Для регистрации слабоионизированных кислот, разделенных ИЭРХ, применяют кондуктометрический детектор. Добавление соляной кислоты к элюенту создает довольно высокую фоновую электропроводность, мешающую обнаружению анализируемых органических кислот. Поэтому после разделяющей колонки дополнительно помещают колонку, заполненную катионообменным сорбентом в  $Ag^+$ -форме. Анализируемые кислоты не взаимодействуют с серебром, тогда как соляная кислота выпадает в осадок в виде хлорида серебра. Это является серьезным недостатком метода, поскольку колонку с образовавшимся хлоридом серебра нельзя регенерировать, а необходимо заполнять свежим сорбентом.

Действенность двухколоночного варианта ИХ можно показать на примерах анализа образцов почв. Так, на ионном хроматографе Дай-

Рис. 1. Хроматограмма оксалатной вытяжки почвы.



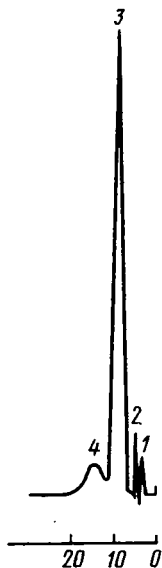


Рис. 2. Хроматограмма водной вытяжки почвы, содержащей пестициды.

Кислоты: 1 — монокарбоновые; 2 — фенилуксусная; 3 — серная; 4 — дифенилуксусная; 5 — 2,4-Д; 6 — 2,4ДП.

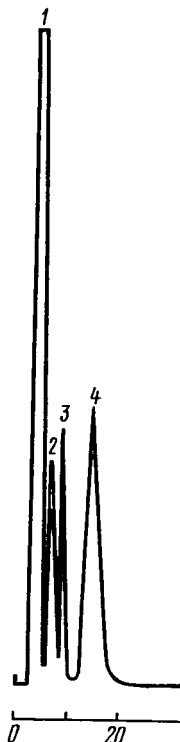


Рис. 4. Хроматограмма молочных продуктов.

Кислоты: 1 — дегидроаскорбиновая; 2 — молочная; 3 — пировиноградная; 4 — серная.

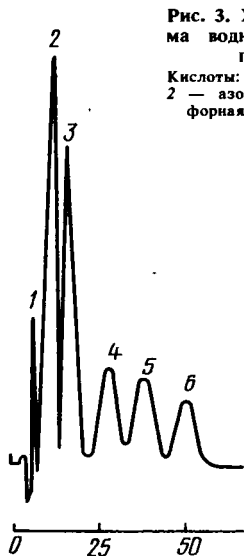


Рис. 3. Хроматограмма водной вытяжки почвы.

Кислоты: 1 — соляная; 2 — азотная; 3 — фосфорная; 4 — серная.

онекс (модель 10) выполнен анализ чернозема на содержание в нем молибдена, который определяли в виде оксоаниона (молибданиона). Молибден из почвы извлекали следующим образом. Готовили оксалатные вытяжки чернозема, которые выпаривали досуха, прокаливали остаток 5 мин при 350 °С, затем растворяли в щелочи, добавляли перекись водорода для перевода молибдена в молибдат-ион. Для работы использовали колонки: разделяющую (3×500 мм) и компенсационную (6×250 мм), заполненные сорбентами фирмы Дайонекс. Элюирование проводили раствором 5 мМ карбоната натрия (рис. 1) при содержании молибдена в почве 0,1 мкг/л  $Sr=0,024$ .

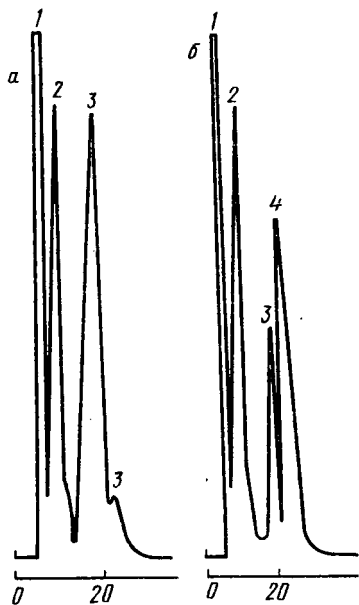


Рис. 5. Хроматограмма экстракта свежего перца (а); после 5 дней хранения (б).

Элюент: 1,0 мМ глутаминовая кислота. Сорбент (3×250 мм): ХИКС. Кислоты: 1 — монокарбоновые; 2 — соляная; 3 — бензойная; 4 — азотная.

Пестициды на основе производных феноксиалканкарбоновых кислот (2,4-Д; 2,4-ДП; 2,4-ДМ) определяли на отечественном сорбенте ХИКС (3×200 мм). Приготовленные водные вытяжки почвы элюировали смесью 2,5 мМ карбонат/2,0 мМ гидрокарбонат натрия (рис. 2).

После внесения удобрений определяли содержание анионов (фосфата, нитрата, хлорида) в почве на анионообменнике (6×100 мм) ХИКС с помощью элюента 2,5 м карбоната натрия (рис. 3).

Определение водорастворимых витаминов (биотина, пантотеновой, аскорбиновой, никотиновой и парааминосалициловой кислот) в кормах проводили на сорбенте ХИКС (3×

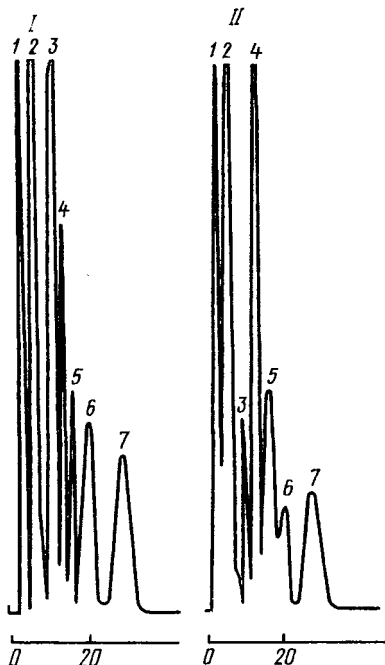
×250 мм) с элюентом 1,0 мМ карбонат натрия/1,5 мМ гидроксид натрия. Образцы корма проанализированы на содержание в них мышьяка, молибдена, хрома в виде оксо-анионов. Условия разделения: анионообменник (3×500 мм) ХИКС, элюент 5,0 мМ карбонат натрия.

В молочных продуктах определены молочная, пировиноградная, лимонная, гидроаскорбиновая кислоты на анионообменнике ХИКС (3××200 мм) при элюировании раствором 2 мМ парааминобензойной кислоты (рис. 4).

Экстракты овощей (перца, баклажанов, огурцов) исследованы ме-

Рис. 6. Хроматограмма экстракта свежих баклажанов (а); после 5 дней хранения (б).

Элюент: 1,0 мМ глутаминовая кислота. Сорбент (3×250 мм): ХИКС. Кислоты: 1 — уксусная; 2 — соляная; 3 — яблочная; 4 — оксикоричные и кетокислоты; 5 — валериановая; 6 — бензойная; 7 — янтарная.



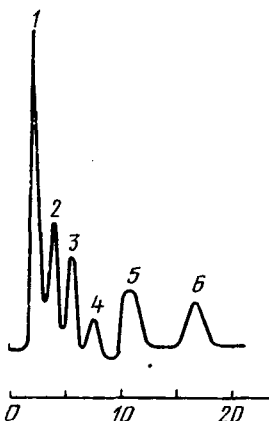
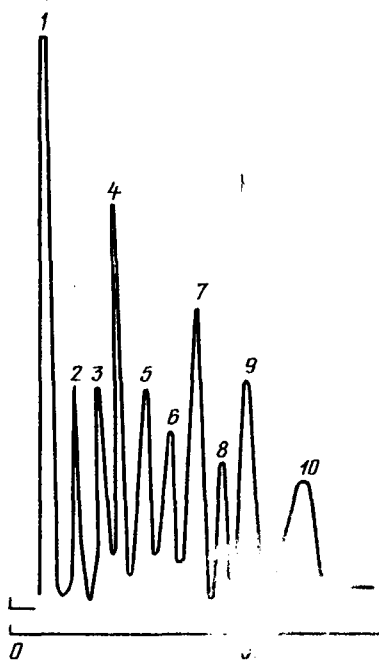


Рис. 7. Хроматограмма экстракта огурца.  
Элюент: 3,0 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1,5 мМ  $\text{NaOH}$ . Сорбент (3×500 мм): ХИКС. Кислоты: 1 — соляная; 2 — бензойная; 3 — азотная; 4 — аскорбиновая; 5 — триоксибензойная; 6 — фосфорная.

Рис. 8. Хроматограмма водного экстракта корма.

Кислоты: 1 — фосфорная; 2 — хлорогеновая; 3 — уксусная; 4 — глутаровая; 5 — адипиновая; 6 — валериановая; 7 — гиппуровая; 8 — салициловая; 4 — галловая; 5 — протокатеховая.



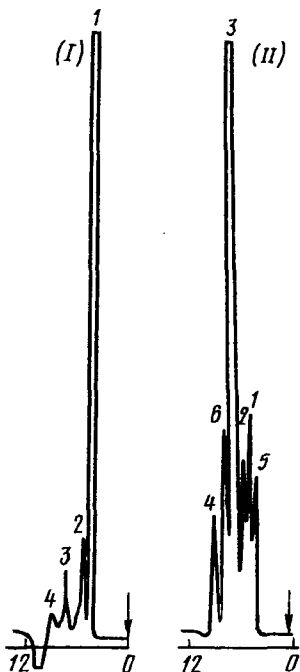
тодом двухколоночной ИХ на содержание нитрата и органических анионов. Условия разделения анионов приведены на рис. 5—7.

Методом ИЭРХ в искусственном и природном корме для тутового шелкопряда определены фенолкарбоновые кислоты (рис. 8). Анализ проводили на ионоэкслюзивной колонке фирмы Дайонекс (9×220 мм) с элюентом — 2,0 мМ лимонной кислотой.

В вине и спиртовом экстракте женьшеня методом ИЭРХ определены фруктовые кислоты. Элюирование проводили 2 мМ бензойной кислотой с добавкой 5 % (об.) изопропанола (рис. 9).

Рис. 9. Хроматограмма вина (а) и спиртового экстракта женьшеня (б).

Сорбент (8×300 мм): ЈЕС. Кислоты: 1 — яблочная; 2 — винная; 3 — молочная; 4 — уксусная; 5 — неорганические; 6 — муравьиная и янтарная.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Small H., Stevens T. S., Bauman W. C.*— *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 1801.— 2. *Фриц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография.— М.: Мир, 1980, с. 61—96.— 3. *Handbuch der Ionenchromatographie.*— *Biotronik, Wissenschaftliche Geräte*, 1979.— 4. *Gjerde D. T., Fritz J. S., Schmuckeer G.*— *Chromatogr.*, 1979, vol. 186, p. 509.— 5. *Gjerde D. T., Fritz J. S., Schmuckeer G.*— *Chromatogr.*, 1980, vol. 187, p. 35.— 6. *Wheaton R. W., Bauman W. C.*— *Ind. Eng. Chem.*, 1953, vol. 45, p. 228.— 7. *Римин В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М.: Мир, 1973, с. 20.

Статья поступила 5 декабря  
1991 г.

Известия ТГХА, выпуск 3, 1992 год

УДК 631.53.02

## ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Г. М. ВАРШАЛ, Т. К. ВЕЛЮХАНОВА, И. Я. КОЩЕЕВА, Н. С. БУАЧИДЗЕ,  
Н. Е. ХАРЬКОВ, С. Р. ЖУКОВ, Н. В. КОРСАКОВА, Н. П. СТАРШИНОВА,  
А. Х. ГАЛУЗИНСКАЯ, В. И. ПАВЛУЦКАЯ, Д. Н. ЧХЕТИЯ,  
Л. В. КРИГМАН, Н. В. БУДАРИНА

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского)

Объекты окружающей среды — природные воды, атмосферные осадки, взвешенное вещество вод и атмосферных осадков, донные отложения водоемов, пыль, почва — являются сложнейшими многокомпонентными гетерофазными полидисперсными системами. В них протекает множество самых разнообразных процессов, в том числе:

— гидролиз, гидролитическая полимеризация, коллоидообразование, коагуляция;

— сосаждение с гидроксидами железа (III), алюминия (III) и марганца (IV);

— сорбция физическая, сорбция по механизму водородных связей, ионообменная сорбция на глини-

стых минералах и веществах собственно гумусовой природы, сорбция по механизму комплексообразования;

— комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами в фазе раствора;

— ассоциация и диссоциация органических веществ в фазе раствора;

— фотохимическое и химическое окисление;

— биохимические процессы: биохимическая деструкция органических веществ, биоконцентрирование элементов с фактором накопления до  $10^5$ — $10^7$ , биоалкилирование элементов (Hg, As, Sn, Cd, S, Pb, Se, Te, Tl, Au);

— сульфатредукция в анаэроб-

ных условиях и как результат образования сульфидов.

Эти и ряд других взаимодействий обуславливают одну из главных особенностей природных сред — возможность образования для каждого из компонентов множества сосуществующих химических форм как в растворе, так и в твердой фазе. Соотношение этих форм определяет миграционную способность загрязняющих элементов в объектах окружающей среды и степень их токсичности [1—7].

Среди разнообразных органических соединений в природных средах резко доминируют вещества собственно гумусовой природы: гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК), составляющие 85—90 % суммы органических веществ почв [8, 9] и 60—80 % суммы растворенных органических веществ природных вод [1, 2, 4, 7, 10]. Это высокомолекулярные, склонные к ассоциации полидисперсные полифункциональные вещества, в структуре которых доказано присутствие многих кислородсодержащих функциональных групп, в том числе главных, ответственных за комплексообразование с ионами металлов, — карбоксильных групп и фенольных оксигрупп [1—9]. Средневесовые молекулярные массы ассоциатов фульвокислот почв и вод варьируют в интервале от 300 до 60000 и зависят от pH [1, 2, 4, 7], гуминовых кислот — от 5000 до 600000 [9]. Именно взаимодействие с гумусовыми кислотами определяет соотношение химических форм элементов в почвах и водах, в том числе межфазное распределение элементов в природных водах [1, 2, 4, 7, 11]. Проблема граничного размера частиц, позволяющего определить их как истинно растворенные или взвешенные, детально освещена в работах [1, 2, 4, 7], в которых оптимальным признается их размер

350—450 нм, обеспечиваемый фильтрацией проб природных вод и талых вод снежного покрова, а также вытяжек из почв, взвешенных частиц атмосферных осадков, пыли, взвешенных веществ вод через мембранные ультрафильтры № 1 и Сынпор № 6 [1, 2, 4, 7] или любые другие ультрафильтры с необходимым размером пор: фильтры Миллипор, ядерные фильтры и др. [3, 5]. Для отделения взвешенных веществ при анализе объектов окружающей среды используют также центрифугирование, выстаивание и диализ [1, 3, 5]. Унификация методов разделения фаз имеет важное значение для аналитической химии объектов окружающей среды, так как методы определения валового содержания элементов и их сосуществующих форм существенно различны для фазы раствора и взвеси.

Как показали наши исследования последних лет, используя для анализа навески почвы, пыли, взвесей атмосферных осадков и природных вод, донных отложений массой 50—100 мг, можно получить исчерпывающую информацию о содержании макрокомпонентов (ускоренное определение методами дифференциального фотометрического анализа [12]); данные о валовом содержании органических веществ (методы СНN-анализа); о валовом содержании и формах нахождения до 22 микроэлементов (химический фазовый анализ способом селективного растворения с последующим определением элементов во фракциях методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с ИСП спектроскопии [11, 13, 14]).

Для прогнозирования миграционной способности загрязняющих элементов необходимы данные о содержании в почвах, водах, взвесах и донных отложениях гуминовых кислот и фульвокислот. Систематиче-



ские схемы анализа растворенных органических веществ природных вод и щелочных вытяжек из почв, взвесей и донных отложений включают фракционирование смесей природных органических веществ методом адсорбционной хроматографии на угле БАУ (микровариант метода) с последующим определением гуминовых и фульвокислот во фракциях спектрофотометрическим и микрогравиметрическим методами [15].

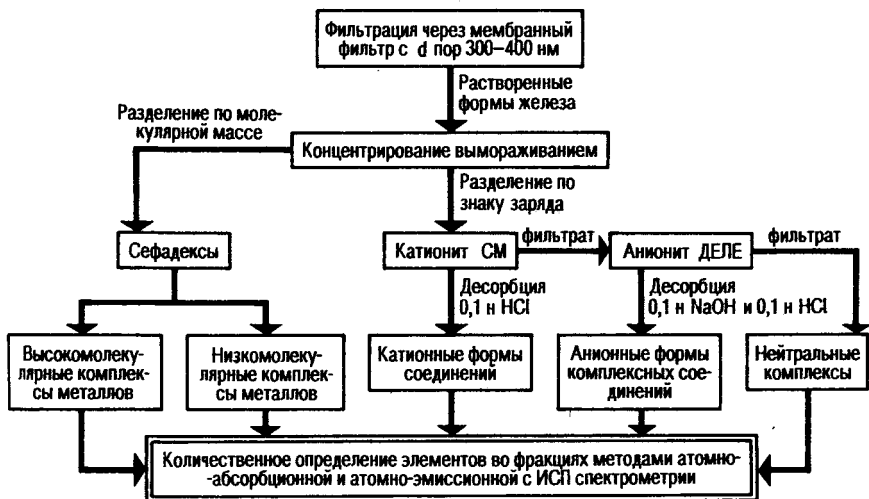
Для определения макрокомпонентов в фазе раствора природных вод и атмосферных осадков разработана унифицированная серия методов, включающая определение ионов кальция, магния, карбонат- и гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат-ионов микротитриметрическими методами [16]. Для определения хлоридов и сульфидов предложены варианты проточно-инжекционного метода с использованием в качестве датчика микропроточного хлоридсеребряного и сульфидсеребряного электродов с внутренним каналом

[17], для определения фторид-ионов — метод прямой потенциометрии с ИСЭ.

При поиске источников загрязнения весьма полезны данные об анионном составе талых вод снежного покрова. Их можно получить с помощью комплекса методов, включающего рассмотренные выше проточно-инжекционные системы с микропроточными датчиками оригинальной конструкции, а также метод ионной хроматографии [18].

Для определения микроэлементов в фазе раствора в атмосферных осадках и природных водах перспективен разработанный нами совместно с Г. И. Цизиным сорбционно-атомно-эмиссионный с ИСП и сорбционно-атомно-абсорбционный методы, предусматривающие использование на стадии концентрирования комплексобразующих фильтров ДЭТАТА и конформационно подвижных аминокарбоксильных группировок [19]. Эти фильтры обладают высокой емкостью по отношению к ионам тя-

Рис. 1. Сорбционная схема разделения сосуществующих форм элементов в фазе раствора в природных водах.



железных металлов (до 1 мг·экв/г) и хорошими кинетическими свойствами, позволяющими осуществлять количественную сорбцию (90—95 %) тяжелых металлов из природных вод в широком диапазоне их концентраций при достаточно высокой скорости фильтрации — до 5—6 мл/мин. Достижимая степень концентрирования в этой процедуре — от 100 до 200. Последующая десорбция и применение АЭС-ИСП спектрометрии позволяют обнаруживать в водах ионы тяжелых металлов с пределом обнаружения до 0,01—0,1 мкг/л. В результате использования этого технически простого способа концентрирования можно увеличить число элементов, определяемых одновременно методом АЭС-ИСП в фазе раствора талых вод снежного покрова, с 4—8 до 16—22.

Из достаточно многочисленных разработанных к настоящему времени методов исследования химических форм элементов в фазе раствора вод [1—7] наиболее информативна предложенная нами схема (рис. 1), включающая фильтрацию пробы через мембранные ультрафильтры, концентрирование вымораживанием, разделение химических форм элементов по мо-

лекулярной массе методом гель-хроматографии и по знаку заряда — фильтрацией через целлюлозные иониты: катионит СМ и анионит ДЕАЕ [1, 2, 4, 5, 7, 20]. Преимуществом схемы является весьма мягкое воздействие на систему, исключаящее изменение исходного соотношения форм элементов в процессе фракционирования исходной пробы воды.

Для количественного определения элементов в полученных таким образом фракциях оптимальны методы атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с ИСП спектрометрии. Применение данной схемы при исследовании природных вод и модельных систем  $Me - ФК$  показало, что главной формой существования большинства тяжелых металлов в фазе раствора природных вод являются прочные растворимые высокомолекулярные комплексные соединения ионов металлов с фульвокислотами состава  $Me:ФК = 1:1$  анионного типа. Вклад фульватных комплексов в общий баланс сосуществующих форм, как показано на примере железа (III), меди (II), ртути (II), золота (III), рутения (IV) и ряда других элементов, может достигать 60—100 % [1, 2, 4, 7, 20]. Два главных фактора опреде-

Т а б л и ц а 1

Константы диссоциации фульвокислот, выделенных в период с 1969 по 1974 г. из высокоцветной воды истока р. Москвы [21]

pK <sub>a</sub>	Отбор проб					
	декабрь 1969		май 1970		март 1971	декабрь 1972
	Выделение фракций ФК					
	10/IV 1970	20/IV 1970	22/V 1970	12/VI 1970	8/VI 1971	27/II 1973
pK <sub>1</sub>	2,6	2,59	1,90	—	—	—
pK <sub>2</sub>	5,21	5,03	4,18	4,94	4,01	4,43
pK <sub>3</sub>	8,90	8,95	9,02	8,74	8,08	5,68
pK <sub>4</sub>	—	—	9,84	—	—	9,49
pK <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	9,33

ляют этот вклад: значение рН вод и концентрация растворенных органических веществ, с достаточной правильностью устанавливаемая с помощью таких простейших показателей, как цветность вод: 1 мг ФК в 1 л увеличивает ее на 4—6° [1, 2, 4, 7].

Выше показаны экспериментальные подходы к исследованию химических форм элементов в природных водах, но наряду с этим возможно и теоретическое прогнозирование соотношения сосуществующих форм элементов. В этом случае проводится расчет равновесий на основе данных о валовом содержании компонентов и константах устойчивости комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами природных вод. Для таких расчетов необходимы сведения о протолитических характеристиках фульвокислот и константах устойчивости фульватных комплексов металлов.

Значения констант диссоциации фульвокислот получены нами путем обработки данных потенциометрического титрования беззольных препаратов фульвокислот, выделенных из высокоцветных вод, графическим методом Шварценбаха, а также с помощью ЭВМ по программе «СОТ» [1, 2, 4, 21]. Соответствующие результаты приведены в табл. 1.

Данные о составе и устойчивости фульватных комплексов получены в наших работах методом растворимости, кинетическим и хемилуминесцентным методом, методом гелъ-хроматографии, хроматографии на ионообменной бумаге, потенциометрического титрования и потенциометрии с ИСЭ. При исследовании молекулярно-массового распределения фульватных комплексов применяли фильтрацию через сефадексы. Знак заряда этих комплексов определяли фильтрацией через ионообменные целлюлозы и методом электрофореза на бумаге [1, 2, 4, 7, 20, 22].

Таблица 2  
Условные константы устойчивости фульватных комплексов металлов состава Me:ФК=1:1

Катион	рН	Метод определения	Среднее $\beta_{11}$	$\lg \beta_{11}$
Ca (II)	—	рН-потенциометрический	$4,4 \cdot 10^3$	3,64
Sr (II)	5,0	Хроматографический на ионообменной бумаге	$3,7 \cdot 10^3$	3,57
Ce (III)	5,0	То же	$6,0 \cdot 10^4$	4,78
Y (III)	5,0	» »	$8,1 \cdot 10^4$	4,91
Fe (II)	5,0	Ионный обмен на смолах	$4,7 \cdot 10^4$	4,67
Fe (III)	5,0	Фильтрация через сефадексы	$1,4 \cdot 10^7$	7,15
Fe (III)	5,0	Метод растворимости	$1,2 \cdot 10^7$	7,08
Hg (II)	4,2	То же	$8,0 \cdot 10^5$	5,90
Hg (II)	5,2	» »	$1,02 \cdot 10^6$	8,01
Hg (II)	6,4	» »	$1,7 \cdot 10^{11}$	11,23
Cu (II)	7,5	» »	$5,5 \cdot 10^5$	5,74
Sb (III)	5,8	» »	$8,7 \cdot 10^7$	7,94
Au (III)	3,5	» »	$2,6 \cdot 10^6$	6,41
Au (III)	5,8	» »	$5,6 \cdot 10^8$	8,75
Au (III)	7,5	» »	$8,9 \cdot 10^9$	9,95
Ru (IV)	5,0	» »	$7,3 \cdot 10^5$	5,86
Ru (IV)	5,0	Кинетический метод	$1,4 \cdot 10^5$	5,15
Pt (IV)	5,3	Метод растворимости	$6,8 \cdot 10^7$	7,83
Pd (II)	5,3	То же	$2,1 \cdot 10^7$	7,30

Из рис. 2, где приведены данные о зависимости растворимости фульватных и гидроксофульватных комплексов железа (III), ртути (II), меди (II), рутения (IV), платины (IV), палладия (II) и золота (III) от концентрации фульвокислот в системе  $Me(OH)_n - ФК$ , следует, что при взаимодействии ионов легкогидролизующихся элементов с фульвокислотами образуются комплексные соединения, растворимость которых на 1—2 порядка выше растворимости гидроксидов этих элементов.

В табл. 2 приведены значения условных констант устойчивости фульватных комплексов, рассчитанные по результатам модельных экспериментов в системах  $Me(OH)_n - ФК$  с учетом гидролитических процессов и значений среднемолекулярных масс ассоциатов ФК при данных значениях рН вод.

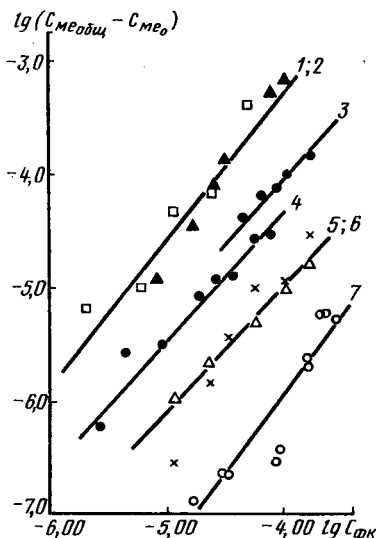
Общей закономерностью для легкогидролизующихся ионов металлов является то, что растворимые фульватные комплексы образуются лишь в реакциях с высокоассоциированными формами ФК, обеспечивающими вследствие большого числа кислородсодержащих функциональных групп высокую гидрофильность образующихся высокомолекулярных комплексов [1, 2, 4, 7, 20, 22]. Это положение иллюстрируется результатами фракционирования фульватных комплексов ртути (II) на колонке сефадекса G-25: до 70 % ртути элюируется во фракциях с объемом выхода, характерным для веществ с молекулярной массой  $>1000-5000$  (рис. 3). В этих же фракциях элюируется до 60—100 % железа (III), золота (III), платины (IV), палладия (II), рутения (IV).

С использованием данных об устойчивости фульватных комплексов с помощью ЭВМ проведен теоретический расчет равновесий для вод,

существенно различающихся по содержанию макрокомпонентов, растворенных органических веществ и значению рН. Систему нелинейных уравнений решили методом итераций на ЭВМ БЭСМ-6. Теоретический расчет равновесий в водах выполнен также на ЭВМ ЕС 1010 по программе «Gibbs» [23]. Результаты расчета для ряда элементов приведены в табл. 3. Можно видеть, что для меди (II), ртути (II), золота (III) и других металлов, образующих прочные комплексы с фульвокислотой, главной формой существования в природных водах в широком диапазоне составов последних являются именно фульватные комплексы. Этот прогноз подтвержден экспериментально (табл. 4) путем фракционирования концентратов вод, полученных вымораживанием, на целлюлозных

Рис. 2. Зависимость растворимости гидроксидов металлов от концентрации фульвокислоты в растворе для разных систем.

1 —  $Fe(OH)_3 - ФК$  (рН 5,0); 2 —  $Hg(OH)_2 - ФК$  (рН 6,5); 3 —  $Cu(OH)_2 - ФК$  (рН 8,0); 4 —  $Ru(OH)_4 - ФК$  (рН 5,0); 5 —  $Pt(OH)_4 - ФК$  (рН 5,3); 6 —  $Pd(OH)_2 - ФК$  (рН 5,3); 7 —  $Au(OH)_3 - ФК$  (рН 5,8).



Соотношение химических форм микроэлементов (%) в речных водах различного состава

Формы элементов	Реки				
	исток Москвы, рН 5,28, СФК 73,6, мг/л	Москва, рН 7,0, СФК 9 мг/л	Паравани, рН 7,9, СФК 3,67 мг/л	Кура, рН 8,1; СФК 3,3 мг/л	Араги, рН 8, СФК 0,21 мг/л
Cu (II)					
Cu <sup>2+</sup>	0,22	3,85	2,91	2,00	2,92
CuOH <sup>+</sup>	0,01	11,80	63,46	77,96	89,66
CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,004	2,75	1,70	2,31	4,67
CuSO <sub>4</sub>	Отс.	0,15	0,03	0,03	0,003
CuФК <sup>-</sup>	99,77	81,50	31,80	17,62	2,70
Hg (II)					
Hg <sup>2+</sup>	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
HgOH <sup>+</sup>	»	0,31	1,51	8,83	33,11
HgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	»	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
HgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	»	»	»	»	»
HgCl <sup>-</sup>	0,08	0,40	0,11	0,42	15,50
HgФК <sup>-</sup>	99,92	99,30	98,40	90,70	49,39
Au (III)					
Au(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Au(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,02	20,68	80,05	88,88	97,53
Au(OH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Отс.	0,13	Отс.	Отс.	0,80
Au(OH) <sub>2</sub> ФК <sup>-</sup>	99,98	79,19	19,95	11,12	1,67
Ce (III)					
Ce <sup>3+</sup>	10,28	54,40	72,51	61,30	92,26
CeOH <sup>2+</sup>	Отс.	0,27	2,82	3,86	4,61
CeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	»	23,13	9,42	24,52	1,29
CeCl <sup>2+</sup>	»	0,03	0,01	0,01	0,16
CeФК <sup>-</sup>	89,72	22,20	15,23	10,30	1,66

ионитах и сефадексах по схеме, приведенной на рис. 1.

Образование растворимых фульватных комплексов резко увеличивает миграционную способность тяжелых металлов в объектах окружающей среды и таким образом — опасность загрязнения вод и почв. Конкурирующее комплексообразование с фульвокислотами необходимо учитывать при определении микро- и наногаммовых количеств тяжелых металлов в почвах, взвесьях, донных отложениях и особенно в поверхностных пресных водах. В присутствии растворенных органических веществ потери при прямом спектрофотометрическом определении элементов и на стадии концент-

рирования тяжелых металлов сорбционными или экстракционными методами могут достигать 50—70 % и даже порядка. Поэтому при

Таблица 4

Вклад фульватных комплексов меди (II) и ртути (II) в общий баланс их форм в фазе раствора в природных водах по данным фракционирования на целлюлозных ионитах и сефадексах

Комплекс	Исток р. Москвы*	Р. Москва	Р. Паравани	Р. Кура	Р. Араги
CuФК <sup>-</sup>	100	—	48,4	27,6	3,0
HgФК <sup>-</sup>	92	97	50	56—100	—

\* Значения рН и С<sub>ФК</sub> те же, что в табл. 3.

определении валового содержания тяжелых металлов во всех рассматриваемых здесь природных средах любая из схем анализа должна включать стадию деструкции растворенных органических веществ методами фотохимического окисления или мокрого сожжения [7, 20].

При исследовании взаимодействия ртути (II) с ФК показано, что наряду с прочными комплексными соединениями в системе путем биологического метилирования образуются наиболее токсичные формы ртути — ртутьорганические соединения. Они были идентифицированы в системе Hg(II) — ФК методами ТСХ и газовой хроматографии [22]. На рис. 4 представлена зависимость концентрации монометилртути в растворе от времени контакта компонентов в системе Hg(II) — ФК и от концентрации ФК. Эти данные показывают, что ртутьорганические соединения могут вносить заметный вклад в общий баланс соединений ртути, существующих в природных средах.

По целому ряду признаков — элементному составу, степени окисленности, степени ассоциации и полимеризации, диапазону молекулярных масс и, следовательно, растворимости — различают две главные совокупности гумусовых кислот: гуминовые и фульвокислоты [7—9]. Если достаточно хорошо растворимые фульвокислоты резко увеличивают миграционную способность элементов в объектах окружающей среды, то гуминовые кислоты, являясь более высокомолекулярными и малорастворимыми, ведут себя в природных процессах как комплексобразующие сорбенты, способствующие концентрированию загрязняющих веществ.

При химическом анализе гранулометрических фракций почв, отобранных в различных районах г. Москвы, установлено, что наиболее

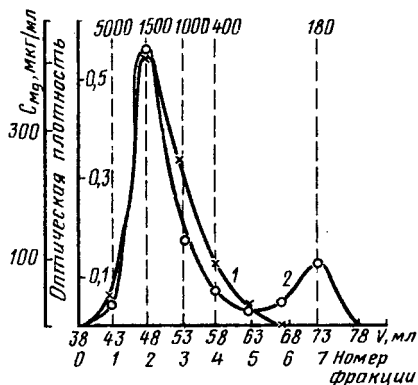
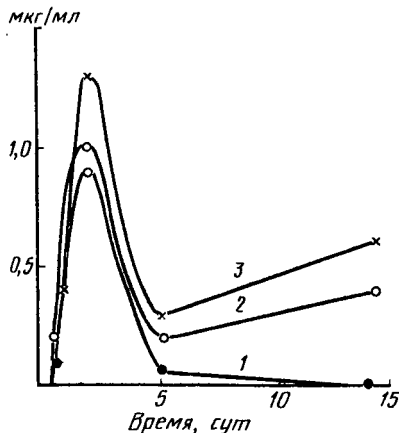


Рис. 3. Выходные кривые фульвокислоты (I) и фульватных комплексов ртути (II) (2) на колонке сефадекса G-25 при pH 4,2;  $C_{ФК} = 2048$  мкг/мл.

высокая степень концентрирования тяжелых металлов (от 2 до 17) характерна для илистой фракции, в которой накапливаются также и гумусовые кислоты. Степень концентрирования металлов в илистой фракции уменьшается в ряду  $Cu > Zn > Pb > Ni > Co$ , который согла-

Рис. 4. Зависимость концентрации монометилртути в растворе от времени контакта фаз в системе монтрондит — фульвокислота.

$C_{ФК} = 3000$  мкг/мл; 1 — pH 4,5; 2 — pH 6,5; 3 — pH 8,0.



суется с рядом прочности комплексных соединений металлов в степени окисления 2+ Ирвинга — Уильямса. Полученные данные позволили предположить, что главной фазой городских почв, концентрирующей микроэлементы, являются гумусовые кислоты [11, 24]. Это хорошо подтверждается результатами оценки вклада глинистых минералов и гумусовых кислот в общую катионообменную емкость почв г. Москвы по данным общего силикатного анализа, CHN-анализа почв и определения в них содержания гуминовых кислот и фульвокислот. Вклад первых может быть оценен на

Рис. 5. Изотермы сорбции Pb, Cu, Cd на гуминовой кислоте, выделенной из торфа Подмосковья. рН 5,5; V 10 мл, навеска ГК 50 мг.

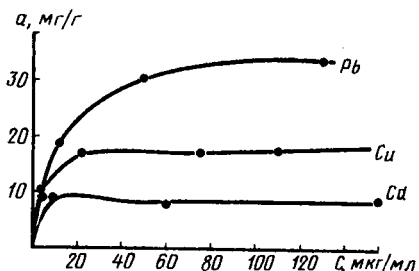
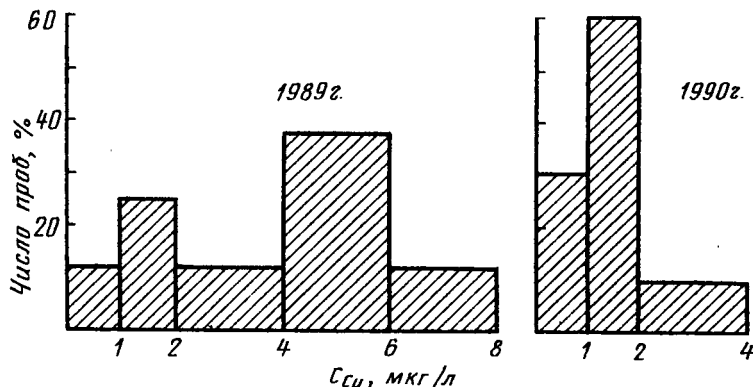


Рис. 6. Распределение проб талых вод снежного покрова г. Москвы по значениям концентраций меди в фазе раствора.



уровне 0,013—0,023 мг·экв/г, а последних — 0,25—0,59 мг·экв/г, т. е. на 1—1,5 порядка выше.

В целях изучения механизма концентрирования загрязняющих элементов на природных комплексобразующих сорбентах в статических условиях определяли сорбцию свинца (II), меди (II) и кадмия (II) на ГК, выделенной из торфа Подмосковья. Разработанная методика выделения ГК позволила получать препараты с зольностью не выше 1,3%. На рис. 5 видно, что ГК обладают высокой емкостью по отношению к ионам металлов: 1 г ГК сорбирует 9 мг кадмия, 18 мг меди и 34 мг свинца.

Таким образом, миграционная способность загрязняющих элементов в конкретных ландшафтных условиях зависит от состава гумусовых кислот почв и вод и конкуренции процессов комплексобразования с ФК и ГК. Доказательство этого положения получено нами при исследовании распределения радионуклидов в пробах почв и вод, отобранных в районах Киевской, Гомельской и Черниговской областей, загрязненных в связи с аварией на Чернобыльской АЭС. В пробах почв

района Чернобыля содержание ГК составляет, по нашим данным, 71—89 % общей суммы органических веществ. В этих условиях тенденция к накоплению металлов должна быть выше тенденции к их рассеянию. Мы предполагали слабую миграцию радионуклидов из почв в воды. И действительно, радиоактивность большинства отобранных проб вод ввиду их низкой цветности была близка к фоновой. Ее увеличение наблюдали лишь в пробах с высокой цветностью из-за повышенного содержания в них ФК: до 50 % к общей концентрации РОВ [24]. Прогноз слабой миграции радионуклидов из почв в воды в этих условиях был подтвержден данными сети Госкомгидромета.

Полагая, что комплексобразование вносит основной вклад в процесс сорбции загрязняющих элементов природными средами, мы для более контрастного выявления техногенной составляющей исследовали зависимость степени извлечения тяжелых металлов из городских почв, взвесей атмосферных осадков и пыли от концентрации HCl в элюирующем растворе. Показано, что извлечение тяжелых металлов резко увеличивается в узком диапазоне концентраций HCl — от 0,005 до 0,11 моль (1 % HCl) [14].

По степени выщелачивания тяжелых металлов из городских почв при обработке 1 % раствором HCl их можно расположить в ряд: Pb (до 90 %) > Zn (70—80 %) > Co (50—70 %) > Cu (37—70 %) > Ni (18—40 %) > Cr (около 10 %), а из проб городской пыли г. Москвы: Cd (60—100 %) > Pb (38—95 %) > Zn (41—87 %) ≈ Mn (40—87 %) ≥ Sr (36—84 %) > Co (14—64 %) ≥ V (14—60 %) ≥ Ni (10—59 %) > Cu (4—42 %) > Cr (4—39 %); из фазы взвеси талых вод длительно лежавшего снежного покрова г. Москвы (зима 1989 г.) —

Pb (71—98 %) ≈ Cu (54—100 %) ≈ Cd (43—100 %) > Zn (41—85 %) > Co (28—75 %) > Mn (38—65 %) ≈ V (35—66 %) > Ni (26—63 %) > Sr (20—55 %) > Cr (25—57 %) > Mo (0—11 %); свежего снега (зима 1990 г.) — Pb (31—79 %) > Cd (53—63 %) > Zn (32—63 %) > Mn (28—61 %) > V (21—51 %) > Co (31—45 %) > Cu (3—36 %) ≥ Sr (15—33 %) > Cr (4—28 %) > Mo (0 %).

Приведенные данные прежде всего свидетельствуют о том, что степень извлечения тяжелых металлов из городских почв, пыли, взвесей талых вод снежного покрова с использованием HCl весьма высока, поэтому именно такую простую операцию можно рекомендовать для оценки загрязненности данных сред. Эта же операция используется на первом этапе схемы химического фазового анализа, разработанной нами для установления форм нахождения загрязняющих компонентов в объектах окружающей среды [11, 13, 14]. Схема химического фазового анализа предусматривает последовательную обработку проб почв, пыли, взвесей, донных осадков водой, 1 % раствором HCl, 0,1 молярным раствором NaOH, 10 % раствором HCl, царской водкой, а затем плавиковой и хлорной кислотой (схема).

Извлечение тяжелых металлов методом селективного растворения в сочетании с последующим определением микроэлементов во фракциях методами АЭС-ИСП и ААС позволило получить данные о распределении большой группы микроэлементов, в том числе меди, свинца, кадмия, ртути, никеля, кобальта, цинка, хрома, стронция и др. по фазам городских почв, взвесей талых вод снежного покрова, пыли. Следует отметить, что включенная в схему химического фазового анализа стадия выщелачивания загряз-



няющих элементов может быть значительно интенсифицирована за счет применения ультразвука: равновесие в системе в этом случае достигается за 3—5 мин вместо 3 сут, необходимых при обычном способе выщелачивания. В экспериментах использовали установку конструкции Л. И. Плескача с пьезо-керамическим ультразвуковым излучателем с частотой 2640 кГц и мощностью 3—5 Вт. Показана высокая воспроизводимость резуль-

татов фазового химического анализа в ультразвуковом поле по предложенной схеме даже при использовании весьма малых навесок почв, пыли, взвесей — 10—50 мг.

При химическом фазовом анализе взвесей талых вод старого снежного покрова и свежего снега установлено, что в последнем случае существенно уменьшается вклад подвижных форм в общий баланс форм каждого из элементов. Соответственно уменьшается и степень

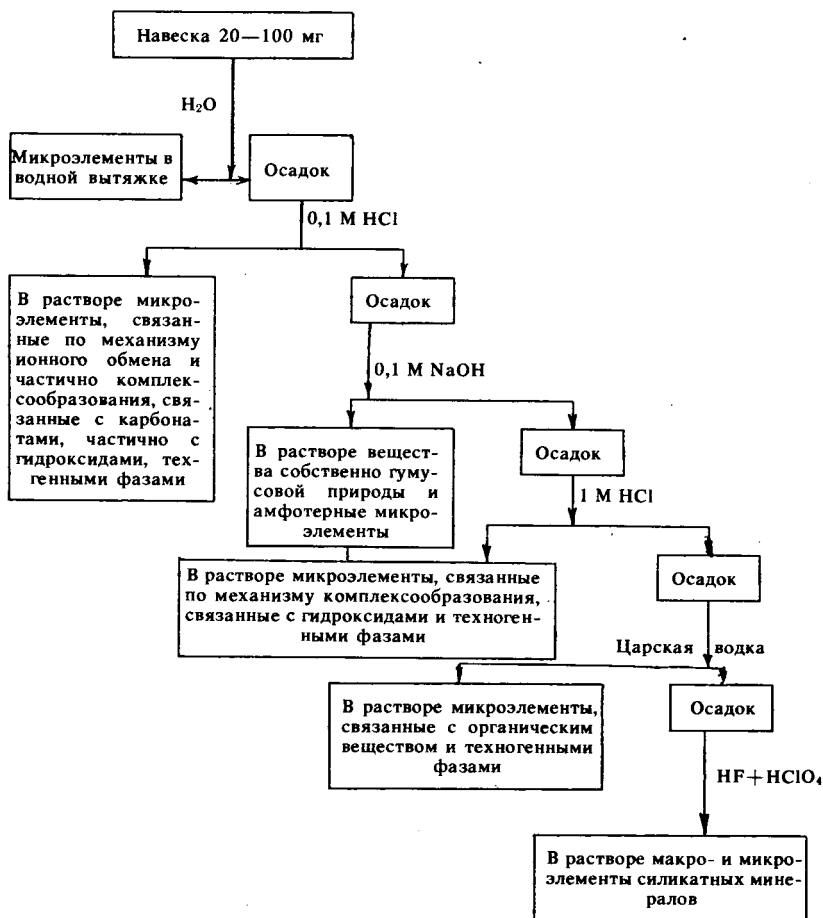


Схема химического фазового анализа городских почв, взвесей талых вод и пыли

выщелачивания большинства загрязняющих элементов 1 % раствором HCl и изменяется, как указано выше, последовательность элементов в ряду выщелачивания. При старении снега в результате активных процессов межфазного взаимодействия происходит увеличение концентраций элементов в фазе раствора талых вод за счет обеднения ими фазы взвеси. Таким образом, диапазон концентраций микроэлементов во взвесьях из проб свежего снега шире, чем во взвесьях из проб старого снега. Все это подтверждается экспериментальными данными о межфазном распределении многих элементов, полученными при массовом анализе талых вод снежного покрова г. Москвы в различные годы. На гистограммах (рис. 6 и 7) показано распределение меди по фазам талых вод, пробы которых были отобраны в зимы 1989 и 1990 гг. Результаты однозначно свидетельствуют о том, что при контроле загрязненности объектов окружающей среды необходимо учитывать неодинаковую информативность разных фаз старого и свежего снега.

Детальное изучение распределения тяжелых металлов по фазам городских почв, взвесей талых вод, пыли показало, что в почвах и взвесьях тяжелые металлы в основном представлены формами, связанными с гумусовыми кислотами почв, и формами, связанными с самостоятельными техногенными фазами. Именно гумусовые кислоты городских почв являются той главной фазой, которая концентрирует загрязняющие элементы, поступающие с атмосферными осадками и выпадениями, с выбросами промышленных предприятий. Одной из важнейших особенностей городских почв (в частности, отобранных на различных площадках в г. Москве) является их исклю-

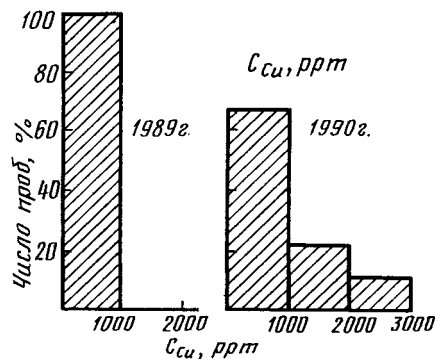
Таблица 5  
Концентрация микроэлементов (ppm) в пробах почв, отобранных по конверту со стороны 1 м

№ пробы	Cu	Zn	Pb	Cr	Sr
<i>Загрязненные почвы</i>					
I <sub>0</sub>	25	105	28	47	83
I <sub>1</sub>	121	475	66	63	88
I <sub>2</sub>	46	850	99	110	89
I <sub>3</sub>	32	135	34	71	91
I <sub>4</sub>	11	50	20	21	68
<i>Малозагрязненные почвы</i>					
I <sub>1</sub>	39	68	1	63	92
I <sub>2</sub>	34	66	1	56	99
I <sub>3</sub>	34	60	1	56	85
I <sub>4</sub>	32	62	1	50	68
I <sub>5</sub>	28	66	1	55	110

чительная мозаичность, поскольку даже в пределах одной площадки размером 1×1 м различие в содержании каждого из элементов в пробах может достигать 1—1,5 порядка (табл. 5).

При сопоставлении информативности по загрязняющим элементам взвешенной фазы талых вод снежного покрова и проб городской пыли, отобранных в теплый период года, выявлено преимущество последних, так как они отличаются

Рис. 7. Распределение проб талых вод снежного покрова г. Москвы по значениям концентраций меди в фазе взвеси.



Т а б л и ц а 6

Распространенность элементов в осадочных породах и степень обогащения тяжелыми металлами фазы взвеси талых вод снежного покрова и городской пыли

Элементы	В осадочных породах, %	В фазах взвеси талых вод снежного покрова		В лето 1989 г.
		1989 г.	1990 г.	
Pb	$2 \cdot 10^{-3}$	23	23	301
Cu	$5,7 \cdot 10^{-3}$	13	44	45
Cd	$3 \cdot 10^{-5}$	—	17	1616
Zn	$8 \cdot 10^{-3}$	12,5	108	97
Ni	$9,5 \cdot 10^{-3}$	5,9	4,7	5,5
Co	$2 \cdot 10^{-3}$	2,5	0,6	4,0
Cr	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4	11,7	4,6
Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	15,5	5,4	10
Mn	$6,7 \cdot 10^{-2}$	2,0	1,1	1,8
V	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,8	3,7	2,2
Sr	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,3	0,4	0,9
Ba	$8 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,7	3,0

более высокими контрастностью и специализацией по сравнению с первыми (табл. 6). Это связано с активной циклонической деятельностью в зимний период и усреднением состава аэрозолей на больших территориях. На фоне таких процессов трудно идентифицировать локальные процессы формирования аэрозолей, связанные с конкретными источниками загрязнений. Использование в качестве тест-объектов летних аэрозолей и городской пыли существенно облегчает поиск промышленных предприятий, вносящих наиболее существенный вклад в загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Варшал Г. М.* О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах.— В кн.: Методы анализа природных и сточных вод.— Проблемы аналитической химии. Т. 5 / Под ред. М. М. Сенявина.— М.: Наука, 1977,

с. 95—107.— 2. *Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Сироткина И. С.* и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов.— Геохимия, 1979, № 4, с. 598—607.— 3. *Florence T. M., Batley G. E.* Chemical speciation in natural waters.— CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1980, p. 219—296.— 4. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я. и др.* Изучение химических форм элементов в поверхностных водах.— Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, № 9, с. 1590—1600.— 5. *Линник П. Н., Набиванец Б. И.* Формы миграции металлов в пресных водах.— Л.: Гидрометеоздат, 1986.— 6. *Мур Дж. В., Раммурги С.* Тяжелые металлы в природных водах.— М.: Мир, 1987.— 7. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я. и др.* Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов.— В кн.: Аналитическая химия редких элементов.— М.: Наука, 1988, с. 112—146.— 8. *Кононова М. М.* Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 9. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты почв.— М.: Изд-во МГУ, 1974.— 10. *Семенов А. Д.* Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза.— Автореф. докт. дис.— Иркутск: Изд-во Иркутск. Ун-та. 1971.— 11. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я., Харьков Н. Е. и др.* Вымывание загрязняющих компонентов из городских почв (результаты лабораторных экспериментов).— Тез. докл. XXIX Всесоюз. гидрохим. совещания «Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши».— Ростов-на-Дону, ГХИ Госкомгидромета СССР, 1987, с. 114—115.— 12. *Гельман Е. М., Старобина И. Д.* Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов НСАМ. Мингео СССР. Инструкция № 138-Х.— М.: ВИМС Мингео СССР, 1976.— 13. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я. и др.* Выбор оптимальных тест-объектов и методов анализа при исследовании загрязненности городской среды и источников загрязнения.— В кн.: Экология

и аналитическая химия.— Л.: Ленингр. дом науч.-техн. пропаганды, 1991, с. 24—27.— 14. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощеева И. Я. и др.* Определение сосуществующих форм загрязняющих компонентов в почвах методами химического фазового анализа.— Почвоведение, 1991, № 9, с. 148—154.— 15. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Сироткина И. С., Ярцева Р. Д.* Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод.— Гидрохим. материалы, 1973, т. 59, с. 143—151.— 16. Унифицированные методы анализа природных вод СССР. Вып. 1.— Л.: Гидрометеоздат, 1978.— 17. *Корсакова Н. В., Варшал Г. М., Замокина Н. С., Губанов А. И.* Эффективность проточно-инжекционных систем для определения сульфидов и хлоридов в природных и сточных водах.— В кн.: Прогрессивные методы химического анализа объектов окружающей среды.— Л.: Ленингр. дом науч.-техн. пропаганды, 1989, с. 47—55.— 18. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* Ионная хроматография — метод быстрого и селективного определения ионов.— Завод. лаб., 1982, т. 42, № 9, с. 4—14.— 19. *Цизин Г. И., Формановский А. А., Михура И. В. и др.* Комплекс меди (II) с конформационно подвижными аминокарбоксильными полимерными лигандами.— Журн. не-

орган. химии, 1990, т. 35, вып. 4, с. 960—966.— 20. *Варшал Г. М., Инциурвели Л. Н.* Изучение, разделение и определение сосуществующих форм соединений железа (II) и железа (III) в поверхностных водах.— В кн.: Химический анализ морских осадков.— М.: Наука, 1980, с. 139—150.— 21. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощеева И. Я. и др.* О константах диссоциации фульвокислот природных вод: эксперимент и расчет с помощью ЭВМ.— Тез. докл.: Второе Всесоюзное совещание по геохимии углерода.— М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986, с. 388—390.— 22. *Варшал Г. М., Буачидзе Н. С.* Исследование сосуществующих форм ртути (II) в поверхностных водах.— Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, вып. 12, с. 2155—2167.— 23. *Шваров Ю. В.* Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе.— Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1224—1225.— 24. *Варшал Г. М., Кощеева И. Я., Велюханова Т. К., Коробова Е. М.* Методология исследования миграционных форм долгоживущих радионуклидов в водах и почвах.— Тез. докл. IV конференции научного совета при ГЕОХИ АН СССР по программе «АЭС-ВО». Геохимические пути миграции искусственных радионуклидов в биосфере.— Гомель, октябрь 1990 г., с. 121.

*Статья поступила 15 декабря 1991 г.*

Известия ТСХА, выпуск 3, 1992 год

УДК 541.135.5:543.257.1

## О ПЕРСПЕКТИВАХ ИОНОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Ю. Г. ВЛАСОВ, М. С. МИЛОШОВА, А. М. МЕДВЕДЕВ

(С.-Петербургский государственный университет)

Ионометрию можно определить как перспективное направление науки, охватывающее поиск, исследования и разработку чувствительных

материалов для химических сенсоров (ХС) с целью их последующего применения при определении активности ионных и молекулярных

компонентов в жидкой и газовой фазах. Очевидно, что сам термин устарел, так как в настоящее время он включает в себя измерения не только ионов в жидких средах, но и молекулярных частиц в жидкой и газовой фазах. Это нужно иметь в виду, чтобы избежать терминологической путаницы. Посредством ХС можно следить за изменением активности ионных и молекулярных компонентов в жидкой и газовой фазах. Ионоселективный электрод (ИСЭ) — это ХС, чувствующий свободные ионы в жидких средах. С точки зрения электрохимии ИСЭ представляют собой электрохимические полуэлементы, потенциал которых изменяется пропорционально логарифму активности определяемого иона в растворе. Существует большое количество разновидностей ИСЭ, отличающихся друг от друга по типу мембраны: с пленочными и жидкими мембранами, приготовленными из ионообменников или нейтральных переносчиков, упакованных в полимерную матрицу, растворенные в гидрофобном растворителе. Это, по-видимому, самые неудобные в аналитической практике электроды. Электрохимические характеристики таких ИСЭ неудовлетворительные, ресурс работы весьма ограничен, требования к персоналу, работающему с указанными типами ИСЭ, достаточно высоки. Однако в целом ряде случаев (например,  $K^+$ -ИСЭ) этим электродам нет достойной замены среди других типов ИСЭ.

Более надежны и удобны в аналитической практике датчики на основе различных твердых кристаллических, силикатных стеклянных, керамических и композитных материалов, выпускаемые многими зарубежными фирмами.

Перечислим основные характеристики электродов, определяющие качество сенсора и его возможно-

сти. Коэффициент селективности — важный аналитический параметр, полученный эмпирически, учитывающий дополнительные вклады в общую величину аналитического сигнала, которые появляются в результате присутствия мешающих ионов в исследуемом растворе. Влияние рН на работу электрода всегда оговаривается отдельно от других коэффициентов селективности. К другим важным аналитическим параметрам ИСЭ относятся: предел чувствительности, крутизна и линейность электродной характеристики, время отклика, стабильность потенциала, возобновляемый и невозобновляемый ресурсы работы и др.

В практике работы с электродами очень удобно полностью твердое его исполнение, т. е. наличие в электроде твердого внутреннего контакта (ТВК). Помимо стабилизации всех электрохимических параметров электрода ТВК позволяет придать чувствительному элементу ХС любую желаемую форму (таблетка, пленка, игла и т. д.). Однако он реализован лишь у малой доли известных ХС (в основном у твердофазных ИСЭ).

В лаборатории химических сенсоров С.-Петербургского университета разработаны ХС нового поколения [1] на основе халькогенидных стекол для определения ионов тяжелых металлов: серебра, меди, свинца, кадмия, таллия, ртути, железа, а также йодидных, бромидных и сульфидных анионов. При использовании несложных аналитических процедур с помощью этих же датчиков могут быть определены и многие другие компоненты различных растворов. Халькогенидные стеклянные ионоселективные сенсоры не уступают, а по некоторым аналитическим характеристикам превосходят любые известные аналоги. К наиболее существенным преимуществам халькогенидных стеклянных

ных датчиков относятся: высокая работоспособность в агрессивных, сильноокислых, коррозионно-активных средах; долговременная стабильность при длительных непрерывных измерениях в проточных системах; высокая чувствительность в области низких концентраций определяемых ионов; максимальный ресурс работы (до 10—15 лет); полностью твердое исполнение.

На рис. 1, где приведены значения коэффициентов селективности медьселективных халькогенидных стеклянных электродов нового поколения и их коммерческих кристаллических аналогов [1], видно, что первые в 10—500 раз более селективны, чем последние. На рис. 2 даны типичные электродные характеристики халькогенидного стеклянного ХС и его поликристаллического аналога в растворах 1 М азотной кислоты. В этих условиях халькогенидные стеклянные электроды характеризуются существенно лучшей чувствительностью по сравнению с их аналогами [1].

Кроме ХС на основе халькогенидных стекол, в лаборатории разрабатываются методические основы их применения и конкретные аналитические методики для определения количественного состава различных природных, промышленных и сельскохозяйственных объектов. Большая часть этой работы осуществляется технологами, гидрологами, агрохимиками и другими специалистами, проходящими переподготовку на спецфакультете при С.-Петербургском университете в лаборатории химических сенсоров.

Приведем три примера выпускных работ, выполненных слушателями факультета.

Была разработана методика определения содержания йода в зеленых листьях растений. После выдерживания объектов анализа в атмосферном воздухе, обогащенном йодсо-

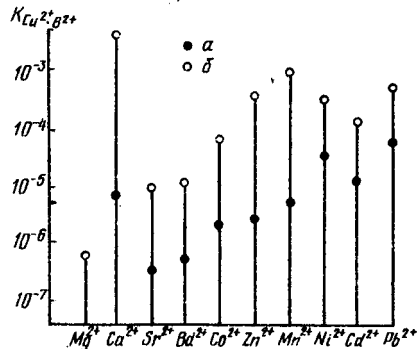
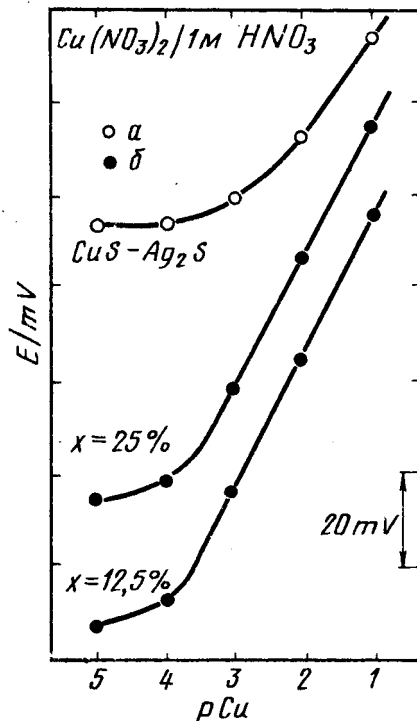


Рис. 1. Значения коэффициентов селективности медного халькогенидного стеклянного электрода и его монокристаллического аналога — коммерческого электрода «Сгугуг». а —  $\text{Cu}_{25}\text{As}_{37,5}\text{Se}_{37,5}$ ; б —  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ .

Рис. 2. Калибровочные кривые медного халькогенидного стеклянного электрода (а) с различным содержанием меди в мембране (х) и его поликристаллического аналога (б), полученные в 1 моль азотной кислоте.



держателями компонентами ракетного топлива [2], в них методом прямой потенциометрии определялся йод. На рис. 3 представлена корреляционная зависимость результатов определения йода двумя независимыми методами: по разработанной методике с применением йодид-селективного электрода и стандартным каталитическим методом. Из рис. 3 следует, что полученные данные совпадают с точностью до ошибки методов. Аномально высокие концентрации йода в зеленой массе связаны со специфическими условиями, в которых находились растения.

Предложена методика для экспресс-анализа свинца в таежно-мерзлотных почвах Северного Прибайкалья [3]. Методом двойных добавок в почвах были определены подвижные формы свинца в интервале концентраций 0,6—6,2 мг/кг. Установлено, что среднее содержание свинца в этих почвах составляет 0,3 мг/кг. Показана также возможность применения метода прямой потенциометрии для крупносериальных анализов таких же объемов. Из рис. 4, показывающего корреляционную зависимость результатов определения свинца с использованием халькогенидного стеклянного сенсора и независимым атомно-абсорбционным методом, видно, что систематическая ошибка отсутствует.

Общезвестны проблемы определения сероводорода в различных сельскохозяйственных объектах, например, в рыбохозяйственных водоемах. Наибольшую погрешность в результаты анализов вносит процесс отбора проб (из-за быстрой окисляемости сероводорода). Используя ячейку, содержащую халькогенидный стеклянный сульфидный ИСЭ, силикатный стеклянный рН-электрод и стандартный электрод сравнения, можно определять

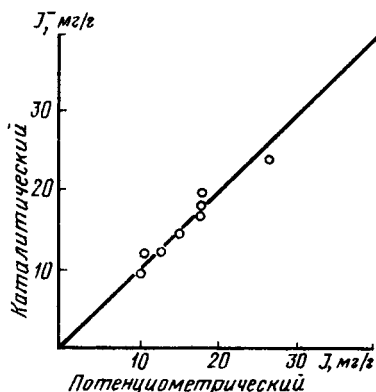
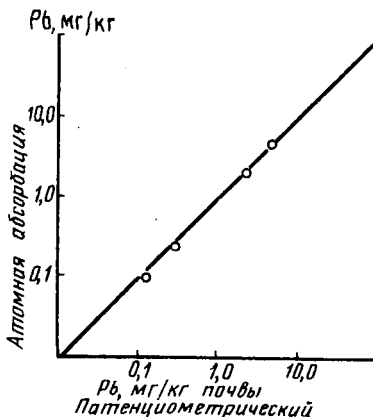


Рис. 3. Корреляционная зависимость определений йода в зеленых листьях растений каталитическим и потенциометрическим методами.

сероводород на глубине до 6 м зондовым методом, не требующим отбора проб [4]. На рис. 5 представлена корреляционная зависимость результатов определения сероводорода разработанным зондовым и стандартным титриметрическим методами. В области концентраций

Рис. 4. Корреляционная зависимость определений свинца в таежно-мерзлотных почвах с помощью халькогенидного стеклянного сенсора и атомно-абсорбционным методом.



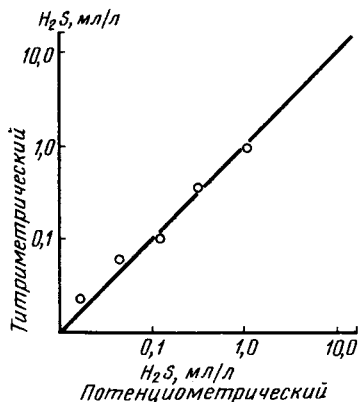


Рис. 5. Корреляционная зависимость определений сероводорода в рыбоводном водоеме трехэлектродным зондовым и иодометрическим методами.

сероводорода 10—100 мкл/л титриметрический анализ дает завышенные результаты из-за мешающего влияния других восстановителей. Отметим, что применение в зондовом методе широко распространенного поликристаллического сульфидного электрода практически не-

возможно из-за быстрой окисляемости поверхности мембраны.

Все сказанное выше позволяет заключить, что новые сенсоры на основе халькогенидных стекол в значительной степени расширяют возможности использования электродов для контроля качества почв, удобрений, торфогрунта, природных и сточных вод и сельскохозяйственной продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yu G. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A. Ion-Selective Chalcogenide Glass Electrodes.— ISE Rev, 1987, vol. 9, p. 5—93.—
2. Милошова М. С., Медведев А. М., Власов Ю. Г. Определение содержания йода в зеленых растениях с помощью йодидного ионоселективного электрода.— Вестн. ЛГУ. Сер. 4, 1992, вып. 1, № 4.—
3. Кураничева Л. Определение свинца в почвах Северного Прибайкалья / Выпускная работа.— Л: СФПК ЛГУ, 1991.—
4. Современное гидрохимическое состояние вод Северного Каспия.— Экспед. отчет ГОИН.— М., 1991.

Статья поступила  
10 января 1992 г.

## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Издательство Московской сельскохозяйственной академии имени К. А. Тимирязева создано в апреле 1989 г. Оно издает учебную, научную, учебно-методическую, справочную, научно-популярную, художественную оригинальную и переводную литературу, продолжающиеся периодические издания.

Коллектив издательства будет признателен всем читателям и коллегам за новые идеи и предложения по совместной деятельности.

Наш адрес: 127550, Москва, Лиственничная аллея, д. 12а.